

学校编码: 10384
学号: 19920091152464

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

用于冶金法提纯多晶硅的石墨坩埚涂层的研究

Study of the Coating on Graphite Crucibles Used in Poly-Si
Purification by Metallurgical Method

赵志文

指导教师姓名: 李 静 副教授

伞海生 副教授

专 业 名 称: 测试计量技术与仪器

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组) 的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

在太阳能电池行业中，铸造多晶硅因为成本相对较低廉，且多晶硅太阳能电池的性能也越来越好，所以目前铸造多晶硅已经逐步取代单晶硅成为制备太阳能电池的主要材料。冶金法直接生产6N太阳能多晶硅具有成本低、污染小等优点而被广泛应用。冶金法制备太阳能多晶硅的过程中需要用到坩埚，工业生产中通常使用的是带 Si_3N_4 涂层的石英坩埚，或者是由带 Si_3N_4 涂层的石英坩埚和石墨坩埚构成的组合式坩埚。石英坩埚在高温下存在着析晶、软化等现象，导致石英坩埚使用寿命低，在生产太阳能多晶硅中耗损严重，增加了生产成本。石墨坩埚没有石英坩埚高温下析晶、软化等缺点，而且成本较低，但是石墨坩埚在高温熔炼多晶硅的过程中会与熔硅、熔硅炉中的硅蒸汽发生反应生成 SiC ，导致坩埚破裂，并且C元素会污染熔硅，降低多晶硅的质量。因此，如何改进石墨材料使石墨坩埚能直接用于冶金法提纯多晶硅的生产中，是降低多晶硅成本的一个重要途径。

本文提出了一种新的石墨材料基底复合涂层的设计方案，通过等离子体增强化学气相沉积技术（PECVD）在基底上沉积一层 $\alpha\text{-Si}$ 或 SiO_2 ，接着在 N_2 气氛中 1100°C 下处理5小时，使进入石墨表层微孔隙中的纳米级 $\alpha\text{-Si}$ 和 SiO_2 与孔隙管棱角处高活性C原子在高温下反应生成一定量的 SiC ，提高涂层致密度并加强涂层与基底的结合力，然后采用涂覆烧结法制备 Si_3N_4 涂层，形成复合涂层。最后用制备好复合涂层的石墨坩埚试样进行真空熔硅实验，最高温度为 1540°C ，真空度 $3.08 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ，整个过程的时间为27小时。在实验过程中，利用了XRD、SEM、EDS的测试分析，对涂层和硅块的组成、结构和形貌进行了研究。实验结果表明：制备的复合涂层能有效地阻止石墨与硅的反应，防止石墨基底的杂质对熔硅的污染，并能使凝固后的硅块顺利脱模，基本满足熔硅的要求。

关键词：太阳能电池；石墨坩埚；复合涂层

Abstract

In the solar cell industry, casting polycrystalline silicon (Poly-Si) is replacing single crystalline silicon as the main material for the solar cells due to its low cost and the enhanced performances. Physical metallurgical method is widely used as a direct method to produce 6N solar grade Poly-Si because of its low investments and less pollution. In the production process, crucibles, typically quartz crucibles with Si_3N_4 coating or modular crucibles consisting of quartz crucible with Si_3N_4 coating and graphite crucible are generally applied as the supporting containers for melting silicon. For quartz crucibles, some issues, such as crystallization and softening, exist in the casting process at high temperatures and thus lead to the short service life of the crucibles. Moreover, the depletion of quartz crucibles in the casting process is serious resulting in the increase of the Poly-Si production costs. While comparing with quartz crucibles, graphite crucibles have no such shortcomings as crystallization and softening at high temperatures besides with less material cost. But graphite can react with Si or Si steam in the casting process, forming SiC. This chemical reaction results in the rupture of graphite crucibles and the introduction of C contamination in Poly-Si. Therefore, improving the performance of graphite crucibles with a longer service life becomes an important issue to reduce the production costs of Poly-Si.

This thesis proposed a new design of the composite coating $\text{Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Si}$ or $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ on a graphite substrate. A layer of $\alpha\text{-Si}$ or SiO_2 was deposited on the graphite substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technology followed by sintering at 1100°C for 5h in a N_2 environment. During the sintering process nano-scale $\alpha\text{-Si}$ or SiO_2 reacts with the highly active C atom on the edge of micro capillaries in the pore structure of the graphite substrate to form SiC grains. This reaction can enhance the adhesion of the $\alpha\text{-Si}$ or SiO_2 film with the graphite substrate and increase the density of the deposition film. And then brush-coated Si_3N_4 films were prepared on the previous deposited films in a furnace with a certain temperature gradient. As a performance verification of the produced composite films,

Poly-Si melting in the vacuum environment was carried out using the composite coated graphite crucible in Poly-Si ingot growth furnace. The experimental conditions as follows: the maximum temperature was 1540°C, the vacuum rate was 3.08×10^{-2} Pa, and the duration was 27h. The microstructures, morphologies and compositions of the coating and silicon solids were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). As a result, the composite coating represents a good performance on effectively preventing the reaction of the graphite with silicon and the introduction of impurities from the graphite substrate into the silicon ingot, which basically fulfills the requirements during the casting process.

Key Words: Solar Cells; Graphite Crucibles; composite coating

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 能源危机与太阳能电池的发展	1
1.1.1 能源危机与新能源开发.....	1
1.1.2 太阳能电池的发展	2
1.2 太阳能级多晶硅的制备技术与发展	3
1.2.1 多晶硅的传统制备技术.....	4
1.2.2 太阳能级多晶硅制备技术的新发展	6
1.3 铸造多晶硅中的主要杂质	8
1.3.1 金属杂质	8
1.3.2 非金属杂质.....	9
1.4 防止坩埚对多晶硅锭污染的方法.....	10
1.4.1 99.99%高纯硅坩埚.....	10
1.4.2 冷坩埚冶炼技术	11
1.4.3 坩埚表面涂层技术.....	12
1.5 铸造多晶硅用的坩埚.....	14
1.5.1 铸造多晶硅用的坩埚的选择.....	14
1.5.2 石英陶瓷坩埚的特性与缺陷.....	15
1.5.3 石墨材料的性能改进与石墨坩埚涂层.....	19
1.6 本文的主要研究任务.....	20
第二章 涂层设计	23
2.1 涂层材料的选择.....	23
2.1.1 内涂层材料选择	23
2.1.2 外涂层材料选择	25
2.2 涂层制备方法的选择.....	27

2.3 熔硅用石墨坩埚涂层的性能分析.....	28
2.4 本章小结	29
第三章 石墨坩埚复合涂层制备.....	30
3.1 研究内容	30
3.2 实验流程	31
3.3 实验设备和材料.....	31
3.4 实验过程	32
3.4.1 基体前处理.....	32
3.4.2 基体前处理常用方法	32
3.4.3 等离子化学气相沉积	35
3.4.4 沉积层高温处理	37
3.4.5 Si_3N_4 浆料配制和涂刷.....	39
3.4.6 Si_3N_4 涂层高温处理	41
3.5 复合涂层真空熔炼多晶硅实验	42
3.6 本章小结	44
第四章 实验结果与分析.....	45
4.1 热处理温度与时间对沉积层的影响	45
4.2 基底表面粗化对涂层的影响.....	48
4.3 Si_3N_4 涂层分析.....	51
4.4 硅块检测	57
4.5 本章小结	59
第五章 结论与展望	61
5.1 全文总结	61
5.2 对后续工作的展望	63
参考文献	64
攻读硕士期间发表的文章	
致谢	

Contents

Abstract	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Energy crisis and the development of solar cells	1
1.1.1 Energy crisis and new energy's development.....	1
1.1.2 Development of solar cells	2
1.2 Production and development of the solar grade Poly-Si	3
1.2.1 Traditional technologies	4
1.2.2 New technologies.....	6
1.3 Major impurities in casting Poly-Si	8
1.3.1 Metal impurities in casting Poly-Si.....	8
1.3.2 Non-metallic impurities in casting Poly-Si	9
1.4 Pollution prevention from the crucibles in Poly-Si purification	10
1.4.1 Silica crucibles for 99.99% high purity.....	10
1.4.2 Cold crucible melting technologies.....	11
1.4.3 Crucible surface coating technologies.....	12
1.5 Crucibles used in casting Poly-Si	14
1.5.1 Choices of the crucibles	14
1.5.2 Features and shortcomings of the fused silica crucibles	14
1.5.3 Coated graphite crucibles.....	19
1.6 Main contents of the thesis	20
Chapter 2 Design of coating	23
2.1 Choices of the coating materials	23
2.1.1 Choices of the inner coating material.....	23
2.1.2 Choices of the outer coating material.....	25
2.2 Coating methods	27
2.3 Performance analysis of the coatings in graphite crucibles	28

2.4 Summary	29
Chapter 3 Composite coating in graphite crucibles.....	30
3.1 Research contents	30
3.2 Experimental procedures	31
3.3 Equipments and materials	31
3.4 Experiment.....	32
3.4.1 Pre-treatments of substrate.....	32
3.4.2 Common methods for the substrate pre-treatments	32
3.4.3 Inner coating layer deposition by PECVD	35
3.4.4 High temperature treatments of the deposition layers.....	37
3.4.5 Preparation and brushing of the Si_3N_4 slurry	39
3.4.6 High temperature treatments of the Si_3N_4 coating.....	41
3.5 Vacuum melting experiment.....	42
3.6 Summary	44
Chapter 4 Experimental results and discussion	45
4.1 Influences of the heat treatments on the deposition layers	45
4.2 Influences of the substrate roughness on the coating layers.....	48
4.3 Characterization of the Si_3N_4 coating layer	51
4.4 Testing of the silicon nuggets	57
4.5 Summary	59
Chaper 5 Conclusion and outlook	61
5.1 The full text conclusion	61
5.2 Outlook.....	63
References.....	64
Publications	
Acknowledgements	

第一章 绪论

1.1 能源危机与太阳能电池的发展

1.1.1 能源危机与新能源开发

人类社会的发展需要消耗能源，特别是近几十年来，人类消耗的能源持续增长，而传统的矿物能源却面临着枯竭的危险。同时，矿物燃料燃烧会造成严重的环境污染，这些问题已经开始制约人们的生产和生活。目前，我国是世界上经济增长最快的国家，能源需求持续增长，能源供需矛盾也越来越突出，寻求一条怎样的能源可持续发展之路成为我国迫在眉睫的问题。为了实现能源的可持续发展，解决上述能源与环境问题，需要开发可再生的新能源来改变能源结构，保证经济的持续增长^[1]。

新能源是指靠新的原理（如聚变核反应、光伏效应）而发展起来的能源系统，目前主要包括太阳能、水能、风能、核能等，其中太阳能有取之不尽、分布广泛、对环境无污染等优点，受到人们的青睐。我国的太阳能资源相当丰富^[2]，大部分地区年平均日辐射量在 4kWh/m^2 以上，西部有些地区最高可达 7kWh/m^2 以上，具有利用太阳能的优越条件^[3]。特别在人口稀少、偏僻、边远的广大西北地区，应该充分利用当地丰富的太阳能资源，运用光伏发电技术以改善经济。

太阳能发电方式主要有三种：光热发电、光化学转换和光伏效应发电。光热发电是利用温室效应或聚集效应原理来收集阳光发电的，西班牙塞维利亚德的 PS10 型太阳能发电装置就是根据光热发电原理建造的，它可产生 11MW 的功率输出，能给近 5 千户居民提供生活用电^[4]。光热发电具有利用率高、成本低、便于实施等优点^[5]，但是其产生的能量不利于传输，通常只能提供给附近的人们使用，而且其输出的能量形式不具备通用性。光化学转换是利用太阳光线使物质发生化学或生物反应，从而将太阳能转化为其他形式的能量。光化学转换在自然界中以光合作用的形式大量存在。根据光合作用的构想，科学家正在寻找模拟光合作用的最佳材料搭配^[6]，但目前人类还无法很好地利用。光伏发电利用光伏效应通过光电转换器将太阳能转换为电能，最常见的利用形式就是太阳能电池，它以电能为输出形式，传输方便，有很好的通用性和可存储性^{[7][8]}，目前已经广泛应用于卫星、船标、野外工作站等设备的供电系统，也越来越多的广泛应用于日常供电。

1.1.2 太阳能电池的发展

太阳能电池作为有效利用太阳能的最佳途径之一，被认为是解决能源衰竭、环境污染等一系列重大问题的最佳选择。它主要是利用光生伏特的基本原理，所需禁带宽度为1.1~1.7eV。由于硅的储量大，它在地壳中的丰度为25.7%，同时还具备较为成熟的工艺、无污染、合适的能带结构和高性能稳定性等优点，使得以硅为主体材料的太阳能电池成为主流产品，在市场中已超过90%的份额，预计在将来很长一段时间内还会继续保持这种优势^{[9][10]}。用于制作太阳能电池的硅材料根据晶态可以分为非晶硅、单晶硅、多晶硅三种。

非晶硅又称为无定型硅或 α -Si，是硅单质的一种形态，有很高的光吸收系数，属于直接吸收半导体材料。美国RCA实验室的Carlson在1976年最早报道了非晶硅太阳能电池，效率达到2.4%^[11]，次年Carlson就将非晶硅太阳能电池的转换效率提高到5.5%^[12]。非晶硅太阳能电池具有重量轻、耐高温、抗辐射性能好、工艺简单、成本低等优点，但是由于它的禁带宽在1.7eV左右，对太阳辐射光谱长波部分不敏感，导致吸收效率不高，限制了非晶硅太阳能电池的转换效率，此外它还有光致衰减效应，即光电效率会随着时间的延长而衰减，使得电池的性能不稳定，所以它的应用受到很大的限制^[13]。

单晶硅是最早被研究应用于太阳能电池的材料。目前，单晶硅的拉制生长技术主要有直拉法（CZ法）和悬浮区熔法（FZ法）两种。单晶硅太阳能电池在目前所有种类的太阳能电池中光电转换效率最高，目前实验室最高转换效率可以达到24.7%^[14]，但是由于单晶硅材料价格和复杂的制作工序的影响，单晶硅太阳能电池的价格居高不下。为了节省高质量材料，节约成本，人们开始寻找替代单晶硅电池的替代品，其中多晶硅被认为是最可能替代单晶硅成为制备太阳能电池的主要材料。

多晶硅锭铸造技术是降低电池成本的主要途径，通常采用铸锭浇注法、定向凝固法、电磁冷坩埚连续铸造(EMC)等方法制备^[15]。相对于单晶硅而言，多晶硅所含的位错、晶界和缺陷较多，导致用其制备的太阳能电池转换效率较低，但其制造成本也较低，因此近年来多晶硅太阳能电池正以高性价比的优势在市场上得到了迅速发展，取代直拉单晶硅材料成为光伏市场的主要材料。另外近年来多晶硅太阳能电池制备技术不断改进，多晶硅太阳能电池的转换效率有了很大程度的

提高，最高已经达到20.3%^[16]，与单晶硅太阳能电池的最高转换效率24.7%之间的差距越来越小。太阳能级多晶硅材料已经占太阳能电池材料50%以上的市场份额，并保持着持续上升的趋势^[17]。

1.2 太阳能级多晶硅的制备技术与发展

多晶硅是以冶金级硅（纯度 98.5%~99.5%）为原料，经过一系列物理化学方法提纯以后而得到的有一定纯度的半导体材料，按纯度可以大体分为电子级多晶硅和太阳能级别多晶硅两大类。电子级多晶硅纯度一般要求在 6N 以上，超高纯甚至达到 11N^[18]，目前这些高纯多晶硅提纯技术为少数几家公司所垄断^[19]。

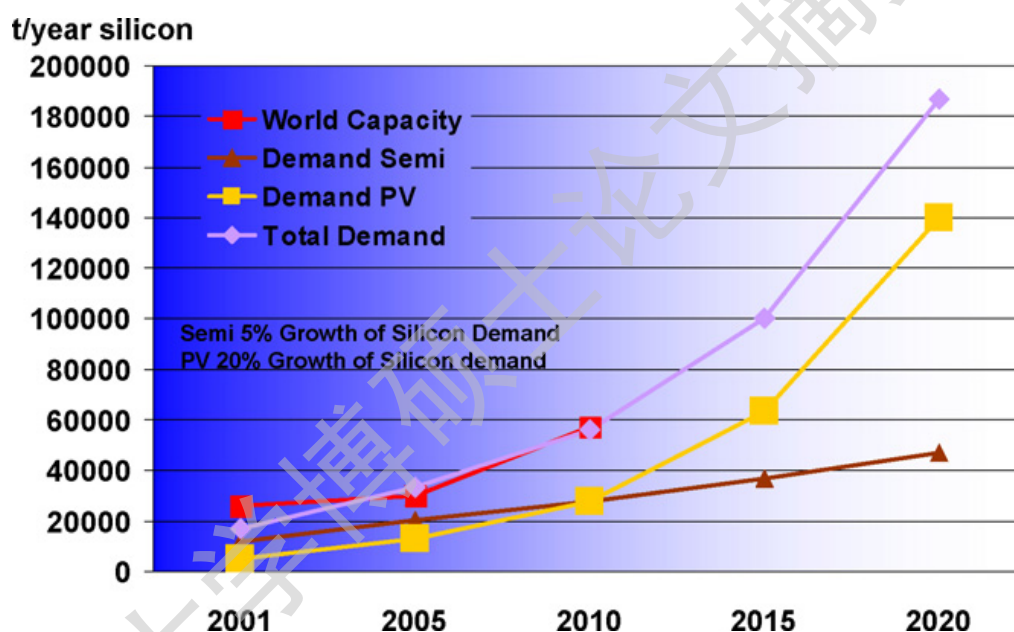


图1.1 未来全球太阳能硅需求量（吨）^[20]

太阳能级多晶硅纯度稍低，介于冶金级和电子级之间，要求在6N级别，才能适用于太阳能电池的制备。在很长一段时期内，太阳能电池制备用的多晶硅主要利用电子级单晶制备的头尾料、坩埚底料来制备，没有独立的材料供应系统。但是近些年光伏产业发展迅速，如图1.1示，在未来近10年内太阳能硅的需求量将持续增加，电子级多晶硅的剩余产能已经开始无法满足光伏产业的需求^[20]，太阳能级多晶硅大量短缺，市场的供不应求，严重制约了太阳能电池的推广使用。

目前制备太阳能级多晶硅的技术主要分为两大类，第一类是化学法制备技术，化学方法制备技术包括传统的改良西门子法、硅烷法和流态床反应法^[21]和一些新发展的制备技术^[22]；第二类冶金法制备技术，这种方法被认为是最有效降低

多晶硅生产成本的技术之一^[23]。

1.2.1 多晶硅的传统制备技术

传统的多晶硅制备技术是从半导体电子级多晶硅制备工艺变化而来，是通过提高硅的沉积速度而得到太阳能级多晶硅。大都使用了化学反应，将硅转化为中间化合物，再利用精馏提纯化合物，使之达到高纯度，最后将中间化合物还原为硅，使其纯度提高。太阳能级多晶硅的传统化学制备技术有改良西门子法、硅烷法、流态床反应法三种^{[21][24-26]}。

1. 改良西门子法^[24]

改良西门子法是在西门子法基础上研发发展起来的，专门用于太阳能级多晶硅的提纯，得到的多晶硅纯度在 6N~9N。改良西门子法的主要工艺流程如图 1.2 所示，它以 Cl_2 、 H_2 、冶金级硅为原料在高温下合成 SiHCl_3 ，然后进行粗馏和多

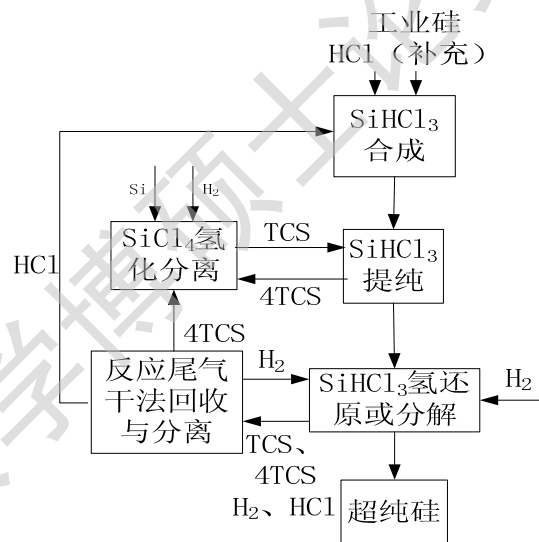
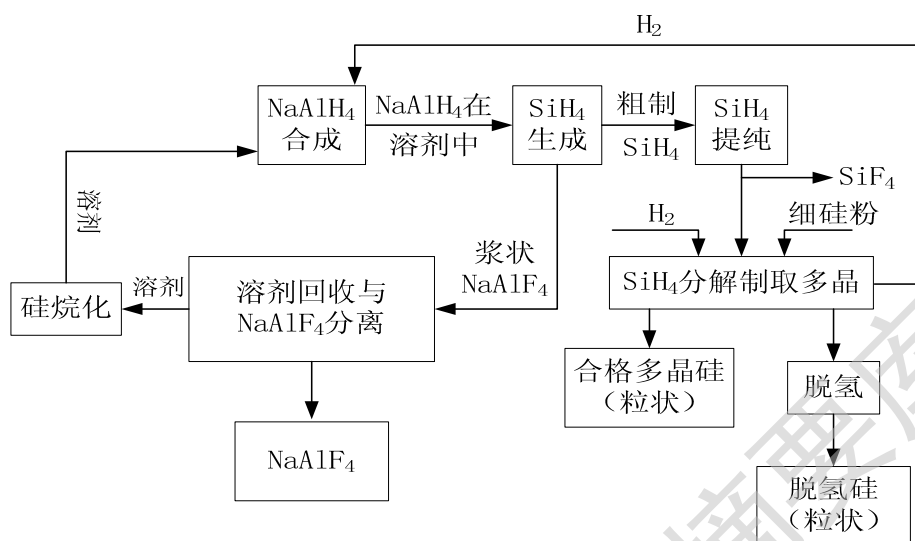
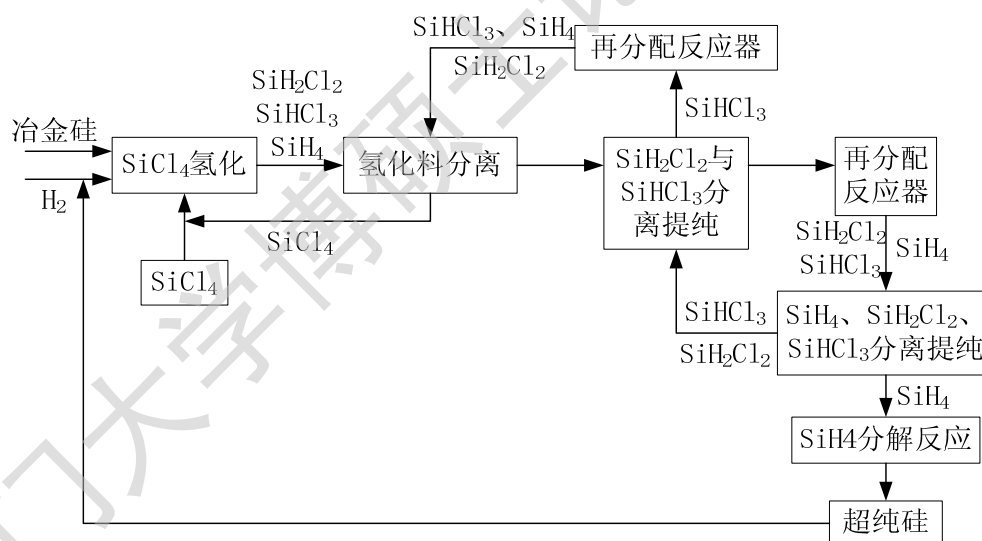


图 1.2 改良西门子工艺流程^[24]

级精馏，使其纯度达到 9N 以上，最后采用化学气相沉积法使高纯硅在还原气氛炉中加热到 1100℃ 的硅芯上沉积，长成高纯硅棒。

2. 硅烷法^[25]

硅烷法采用 Na、Al 和 H_2 反应生成 NaAlH_4 ，然后与 H_2SiF_6 分解得到的 SiF_4 反应得到 SiH_4 ，经过精馏提纯后，热分解 SiH_4 得到多晶硅，其工艺流程如图 1.3 所示。

图 1.3 硅烷法的工艺流程^[25]3. 流态床反应法^[26]图 1.4 流态反应法的工艺流程^[26]

流态床反应法利用冶金级 Si 与 Cl₂ 反应生成中间物 SiCl₄，SiCl₄ 提纯后于高纯 H₂ 在高温下反应，得到多晶硅，这种方法利用率低，能耗大，现在几乎无人使用了，其工艺流程如图 1.4 所示。

采用以上改良西门子法和硅烷法生产多晶硅需要复杂的生产设备，其中西门子法生产多晶硅工艺流程环节过多，一次转化效率低，能耗大，制造成本高，致使其性价比还是不能与其他常规能源相比；而硅烷法生产多晶硅中使用的SiH₄

沸点低，是有毒易燃气体，反应设备复杂，需配备各种防火，防爆等安全措施，这些缺点严重阻碍了多晶硅太阳能电池的推广使用。

1.2.2 太阳能级多晶硅制备技术的新发展

为了应付光伏产业对多晶硅原料的需求、降低生产成本、提高市场竞争力，国内外众多学者从物理及化学角度出发，作了大量的研究，积极开发专门用于制备太阳能级多晶硅的新技术，取得了不小的进展，这些新发展的技术有化学制备方法，也有物理冶金制备方法。化学法制备太阳能级多晶硅的新技术如参考文献[27-29]：

1. 熔融析出法

Tokuyama公司^[27]研发的熔融析出法也称VLD法。该法使用三氯氢硅和高纯氢气为原料在桶装石墨反应炉子中进行气相反应，直接析出液体状硅，最后凝固出高纯固体硅。该法的析出速率是西门子法的10倍，大幅度地提高效率从而降低成本。

2. $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ 还原法

Wacker公司^[28]的FBR反应器 $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ 还原法，采用 SiHCl_3 为原料进行还原和热分解。

3. 锌还原 SiCl_4 法

锌还原 SiCl_4 法^[29]是使用锌来还原 SiCl_4 得到高纯的多晶硅，其流程如图1.5所示。

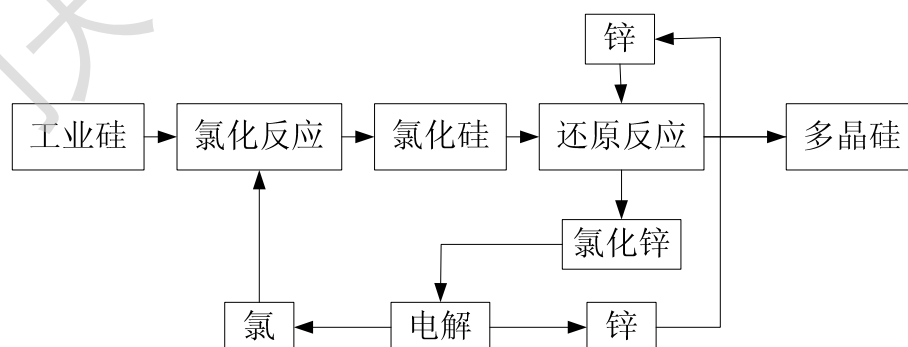


图1.5 锌还原 SiCl_4 法流程图^[29]

这些化学法改良的新技术有和传统的多晶硅制备技术一样的缺点：工艺流程长，能耗大，对环境有污染，制造成本相应较高，而且关键技术为少数国家垄断。由于这些原因，促使人们从新的角度进行多晶硅制备的研究，出现了冶金法制备

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库